ZUM THERMISCHEN VERHALTEN VON POLYESTERN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Dipl.Chem. Helmut Wieschollek

Referent: Prof.Dr. S.Skraup

Würzburg 1956

Tag der mündl. Prüfung:
2. März 1956
R. UNIV. BIBLIOTHEEK

In der Arbeit "Beiträge zum Bildungsmechanismus und thermischen Verhalten von Glycerinharzen" prüften S k r a u p und H e d l e r [1] reine und modifizierte Glyptalharze auf die Veränderung der Alkoholkomponente bei längerem, unter Temperaturkontrolle durchgeführtem Erhitzen und beobachteten den Einfluß verschiedener Säurekomponenten. Als Sonderbeispiel zeichnete sich hierbei ab ein durch den Einbau von Crotonsäure modifiziertes Glyptal, dessen Temperungsprodukte bei unveränderten Verseifungszahlen eine Abnahme der isolierbaren Crotonsäure erkennen ließen und damit die Möglichkeit einer Polymerisation der Crotonsäure andeuteten.

Zusammen mit einer experimentellen Prüfung dieses Tatbestandes schien es uns wertvoll, die thermisch bedingte Veränderung von Säuren in Polyestern allgemein nachzuprüfen.

Zunächst verfolgten wir die erwartete Abnahmeerscheinung der Crotonsäure. Wir stellten ein durch Einbau von Crotonsäure modifiziertes Glyptal her, dessen analytische Ergebnisse die reine Polyesternatur bewiesen, und konnten die Abnahme der isolierbaren Crotonsäure während der Temperung bestätigen; der Gehalt an Crotonsäure fiel nach hundertstündigem Tempern bei 200° um 25 %. Dieser Abnahmewert änderte sich auch nicht nach doppelter Dauer der Temperung und blieb selbst durch Erhöhung der Temperatur unbeeinflußt.

Es gelang uns nachzuweisen, daß in dem hier hergestellten Polyester eine Polymerisation der Crotonsäure eingetreten war. Wir konnten nach Verseifen des getemperten Harzes und Abtrennen des Hauptanteils der Phthalsäure über Silbersalze ein Gemisch von Methylestern der Polycroton- und Phthalsäure gewinnen. Sein nach der kryoskopischen Methode in Benzol ermitteltes Molekulargewicht lag über dem der reinen Phthalsäureester. Nach Bestimmung der Anteile der einzelnen Ester durch Fällen und Wägen der Phthalsäure (nach Verseifung der Ester) errechnete sich der Polymerisationsgrad der Polycrotonsäure mit 2,6 und entspricht somit dem von S k r a u p und L e u c h s [2] beim Crotonsäureglycerid gefundenem.

---

1) Dissertation Würzburg (1952).
2) Dissertation Würzburg (1954).

Angesichts der häufigen Verwendung von Maleinsäure als Komponente in den verschiedenen Typen Hochpolymerer lag es nahe, diese Säure als Baustein von Polyestern gleichfalls auf eine rein thermisch veranlaßte Polymerisationsfähigkeit zu prüfen.

Wir fanden im Gegensatz zum Crotonsäureharz bei allen von uns hergestellten Maleinatharzen nicht die Andeutung einer Polymerisation. Die Summe der Doppelbindungen blieb in den Grenzen des analytisch Möglichen unverändert. (Deren Bestimmung erfolgte nach Verseifen bromometrisch in neutraler Lösung.) Vielmehr beschränkte sich die thermische Veränderung auf den von Y. T z u z u k i [3] erkannten Konfigurationswechsel von der cis- zur trans-Form.

Wir konnten darüber hinaus feststellen, daß der Grad sterischer Umwandlung bei der von uns angewandten, dem Verfahren der Technik angeglichenen Darstellungsweise - wir erhitzten Maleinsäureanhydrid mit dem entsprechenden Alkohol 6 Stunden auf 180° und 1 1/2 Stunden auf 205° unter Stickstoff - wie auch bei nachträglichem Tempern von der verwendeten Alkoholkomponente stark abhängig ist.

Eine bequem durchführbare Kontrolle der Maleinsäurewerte in der Verseifungsflüssigkeit erlaubt die Addition von Natriumbisulfit. Die Analytik definierter Ester bewies, daß die mit n KOH in geringem Überschuß durchgeführte Verseifung nicht umlagernd wirkt.

Wir ermittelten so für den Polyester des Glycerins eine Isomerisierung der Maleinsäure von 92 %. Ein Einbau von Phthalsäure ließ das Ergebnis unverändert. Beim Glykolharz waren noch 76 % der eingesetzten Maleinsäure verändert. Eine auffällige Strukturstabilität gab sich im Pentaerythritharz zu erkennen, bei der der Umwandlungsgrad kaum 60 % betrug. Die daher nur für die beiden letztgenannten Harze als lohnenswert erachteten und über 20 Stunden bei 180° ausgeführten Temperungen ergaben eine weitere Isomerisierung; der Maleinsäuregehalt gegenüber dem im

---

3) (Vergl.) Batzer u. Mohr, Makr. Chem. 8, 217, (1952).

Grundharz noch vorhandenen nahm beim Glykolharz nochmals um die Hälfte, beim Pentaerythritharz nur etwa um den vierten Teil ab. Ein Polyester mit Polyvinylalkohol als alleinige Alkoholkomponente wies bereits nach drei Stunden der Darstellung kaum 10 % unveränderter Maleinsäure auf. Für die Annahme einer Gleichgewichtseinstellung der stereoisomeren Formen liegen keinerlei Beweise vor. Ein anstelle von Maleinsäure Fumarsäure enthaltendes Glycerinharz enthielt auch nach längerem Tempern keine Maleinsäure.

Die sich nunmehr ergebende Aufgabenstellung, in welcher Phase der Bildung von Polyestern auf Maleinsäurebasis der Hauptanteil der Umlagerung zu suchen wäre, veranlaßte uns zur Untersuchung monomolekularer Ester. Wir unterwarfen daher definierte einfache Ester der Maleinsäure ähnlichen thermischen Belastungen und prüften sie auf ihre Konfigurationsstabilität.

Der Maleinsäuredimethylester blieb nach 16 Stunden bei 180° und selbst nach 95-stündigem Tempern bei 195° unverändert. Bei den am Maleinsäurediäthylester durchgeführten Temperungen über 16 und 180 Stunden bei 180°, wie auch über 16 Stunden bei 205° bewirkten nur eine geringfügige Umlagerung, die sich erst nach 80 Stunden bei 205° auf 37 % steigerte. Weiter ausgeführte Versuche an den Neutralestern des Benzylalkohols wie auch des Phenols bewiesen ebenfalls die hohe thermische Beständigkeit der Neutralprodukte.

Als weit reaktionsfähiger erweisen sich die Halbester der Maleinsäure.

Hierbei berühren wir das zunächst von unserem Thema unabhängig zu betrachtende Problem der Disproportionierung. Es zeigte sich, daß die Fähigkeit zur Disproportionierung bei Maleinsäuremonomethylester besonders groß ist. (Wir erhielten den sauren Ester durch Umsetzen äquimolarer Mengen Methanol und Maleinsäureanhydrid). Nach einer Stunde bei 180° unter Rückfluß waren 44 % disproportioniert. (Unter gleichen Bedingungen disproportionierte der Bernsteinsäuremonomethylester zu 20 %, der Fumarsäuremonomethylester zu 16 %.)

Weiter ausgeführte Temperungen mit Maleinsäuremonomethylester bei 145° und 110° konnten zeitmäßig so bemessen werden, daß der Grad der Disproportionierung annähernd derselbe blieb. Dabei verringerte sich mit fallender Temperatur der Prozentsatz der sterisch umgelagerten Anteile, die sich in der Bildung von Halbester wie von Neutralester der Fumarsäure äußerte, von 29 auf 23 und 14 %. Nicht nachweisbar war freie Fumarsäure. (Die obere Fehlergrenze für diese kann etwa mit 3 % angegeben werden.)

Die oft untersuchte Umlagerung der Maleinsäure selbst haben wir unter unseren Bedingungen quantitativ geprüft. Wir erhielten nach einstündigem Tempern unter Rückfluß bei 180° 59 % Fumarsäure und 7 % Äpfelsäure. Äpfelsäure war in dem Temperungsprodukt des Maleinsäurehalbesters nicht nachweisbar. (Titantetrachlorid ist hierfür ein spezifisches und sehr empfindliches Nachweisreagenz).

Die Tatsache, daß nach dem Tempern von Maleinsäuremonomethylester weder Äpfelsäure noch freie Fumarsäure nachweisbar war, macht eine Bildung der transisomeren Anteile über eine Umlagerung entstehender freier Maleinsäure unwahrscheinlich. Vielmehr erweist sich der saure Maleinsäureester selbst als die auch sterisch labilste Komponente. Mit der Erklärung, daß die Säuregruppe die Umlagerung katalytisch fördert, wird auch die Möglichkeit einer Umlagerung des für sich stabilen Neutralesters im sauren Reaktionsmedium verständlich. Diese Überlegung wird weiter gestützt durch einen Versuch, bei dem Maleinsäuredimethylester mit freier Fumarsäure erhitzt wurde; er führte ohne Bildung von Halbester zur 60%igen Umlagerung des Neutralesters. (Offenbar verhinderte hier die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure die Bildung eines Halbesters.)

Es sei noch erwähnt, daß eine in umgekehrter Richtung laufende Umlagerung, also von der Fumar- zur Maleinsäureseite hin, in keinem Fall beobachtet wurde.

Da nur die reinen monomeren Neutralester der Maleinsäure weitgehend thermisch unverändert blieben, läßt sich folgern, daß auch Polyester auf Maleinsäurebasis während ihrer Herstellung wie auch während ihrer nachträglichen Temperung so lange

durch Temperatureinfluß sterisch veränderliche Systeme darstellen, wie freie Säuregruppen vorhanden sind.

Da die größere Reaktionsfähigkeit der sauren Ester deutlich wird, kann man erwarten, daß auch partiell veresterte Glyptale andere Reaktionen zeigen als deren Neutralprodukte.

Wir konnten nämlich bei den von S k r a u p und H e d l e r beschriebenen Temperungsprodukten des Crotonsäureharzes das Verhalten der Crotonsäure, wie oben ausgeführt, bestätigen, jedoch nicht die von den genannten Autoren berichtete Acetolbildung durch Glycerinspaltung reproduzieren; die Analysen unserer Präparate gaben weder eine nennenswerte Abnahme des Glycerins noch nachweisbare Mengen an Acetol zu erkennen.

Nunmehr erachteten wir es als gegeben, durch Variation von Temperatur und Zeit nach einem Produkt zu suchen, das diesen Eigenschaften entsprach. Für diese Versuche wählten wir ein ebenso als Acetol bildend beschriebenes, reines Glycerinphthalat. Zunächst steigerten wir in mehreren Versuchen Temperatur und Dauer der Temperung und trieben die Temperatur bis 224° (gegenüber 200°), als bereits eine lebhafte Zersetzung unter Kohlendioxydentwicklung stattfand. Im letzteren Falle konnten wir eine merkliche Abnahme des Glycerins, in keinem Falle aber Acetol in der Verseifungsflüssigkeit feststellen. Wir variierten die Temperatursteigerung über verschiedene Zeiträume in der Endphase der Darstellung selbst und überprüften die noch vorhandenen freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen. Die analytischen Ergebnisse lassen nur die mit zugeführter, größer werdenden Wärmemenge, laufende Abnahme der freien Carboxylgruppen erkennen. Wir haben auch diese Proben getempert, ohne Acetolbildung zu erreichen.

Die mitgeteilte pyrolytische Spaltung des Glycerinanteils dürfte auf die Qualität der verwendeten Komponenten und somit auf unbekannte katalytische Beimengungen zurückzuführen sein.